

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2609186号

(45)発行日 平成9年(1997)5月14日

(24)登録日 平成9年(1997)2月13日

(51)IntCl.<sup>8</sup>

D 2 1 H 17/28

17/67

識別記号

庁内整理番号

F I

D 2 1 H 3/28

3/78

技術表示箇所

請求項の数12(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-349728

(22)出願日 平成3年(1991)12月10日

(65)公開番号 特開平4-327293

(43)公開日 平成4年(1992)11月16日

(31)優先権主張番号 9 0 0 3 9 5 4 - 6

(32)優先日 1990年12月11日

(33)優先権主張国 スウェーデン (S E)

(73)特許権者 390009553

エカ ノーベル アクチェボラーク  
EKA NOBEL AKTIEBOL  
AG

スウェーデン国、エス-445 80 ボウ  
ス (番地なし)

(72)発明者 ケール ヨハンソン

スウェーデン国、エス-435 35 モル  
ンリケ、ラルクステイゲン 7

(72)発明者 ハンス エリック ヨハンソン

スウェーデン国、エス-442 33 クン  
ゲルフ、マダングスガタン 5

(74)代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

審査官 瀬野 留香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シート状あるいはウェブ状のセルロース繊維含有製品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース含有繊維と任意のフィラーとの懸濁液にアニオン無機コロイド粒子とカチオン炭水化物重合体とを添加し、該懸濁液をワイヤー上で成形し、さらに乾燥する工程を具備する、前記懸濁液からシート状あるいはウェブ状のセルロース繊維含有製品を製造する方法であって、アニオン無機コロイド粒子と、少なくとも0.02の置換度を有しかつ少なくとも0.01重量%のアルミニウムを含有するカチオンデンプンあるいはカチオンガラクトマンナンであるカチオン炭水化物重合体とを前記懸濁液に添加することを特徴とする前記方法。

【請求項2】 前記カチオン炭水化物重合体がカチオンデンプンであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記カチオン炭水化物重合体がカチオングアールガムであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記カチオン炭水化物重合体が少なくとも0.07の置換度を有することを特徴とする請求項1、2あるいは3に記載の方法。

【請求項5】 前記カチオン炭水化物重合体が0.07ないし1.0の置換度を有することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記カチオン炭水化物重合体が0.05ないし5重量%のアルミニウムを含有することを特徴とする請求項1から5のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項7】 前記アニオン無機コロイド粒子がシリカをベースにした粒子であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記アニオン無機コロイド粒子がコロイドシリカ、コロイド状アルミニウム変性シリカ、コロイドケイ酸アルミニウムあるいはポリケイ酸であることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 前記アニオン無機コロイド粒子がベントナイトであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記カチオン炭水化物重合体を、乾燥繊維および任意のフィラーに対して乾燥物として計算して、1トン当たり少なくとも0.1kgの量で前記懸濁液に添加することを特徴とする請求項1から6のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項11】 前記アニオンコロイド粒子を乾燥繊維および任意のフィラーに対して乾燥物として計算して、1トン当たり少なくとも0.01kgの量で前記懸濁液に添加することを特徴とする請求項1、7、8あるいは9に記載の方法。

【請求項12】 前記のシート状あるいはウェブ状の製品が紙であることを特徴とする請求項1から11のうちのいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歩留りおよび脱水を改良するためにアニオン無機粒子およびカチオン重合体を使用することによる、セルロース繊維を含有するシート状あるいはウェブ状の製品、特に紙、を製造する方法に関する。さらに詳細に述べれば、本発明は、前記製造における歩留りおよび脱水の系としてアニオン無機粒子をアルミニウムを含有するカチオン炭水化物重合体と組合わせて使用することに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】紙の製造において歩留りおよび/または脱水を改良するために、カチオン炭水化物重合体、特にカチオンデンプンならびにカチオンガールガムと、ベントナイトおよび様々なタイプのシリカゾルのようなアニオン無機粒子との組合わせを使用することは公知である。カチオン炭水化物重合体に対しては、置換度DSがしばしばカチオン電荷の尺度として与えられる。DSは、カチオン置換基を有するグルコース単位当たりの位置の平均数を与える。市場ではこれまで比較的低いカチオン性のカチオンデンプンが通常使用されてきた。欧州特許第41056号には、シリカゾルと組合わせたカチオンデンプンの使用が記載されており、またPCT特許出願公開公報第WO86/00100号にはアルミニウム変性のシリカゾルと組合わせたカチオンデンプンあるいはカチオンガールガムを使用することが記載されている。これらの文献では共に、カチオンデンプンが0.01ないし0.05の置換度を有する時に最良の結果が得られることが述べられており、また後者の文献では一般に0.01ないし0.1の置換度が提示されている。欧州特許出願第23

4513号では、カチオンデンプン、シリカゾルおよび高分子量のアニオン重合体の使用が記載されており、またこの出願では、前記デンプンは0.01ないし0.20の置換度を有しているということが一般的に述べられており、一方、実施例によれば0.025の置換度を有するカチオンデンプンが使用される。欧州特許出願第335575号には、カチオンデンプン（さらなる詳細な説明はない）、カチオン合成重合体およびベントナイトあるいはコロイドシリカを、製紙における特別な工程で使用することが提案されている。PCT特許出願公開公報第WO89/12661号には、スメクタイト型のコロイド粘土、特にヘクトライトおよびベントナイト、と組合わせたカチオンデンプンの使用が開示されており、さらにそのカチオンデンプンに対しては、置換度は0.03超、好適には0.035ないし0.05の範囲内にあるべきことが述べられている。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明によって、セルロース繊維を含有するシート状あるいはウェブ状の製品の製造において、アルミニウムを含有するカチオンデンプンあるいはアルミニウムを含有するカチオンガラクトマンナンであるカチオン炭水化物重合体と組合わせてアニオン無機粒子を使用する際に、驚くほど良好な歩留りおよび脱水の結果が得られることが見出された。

【0004】それ故に本発明は、セルロース含有繊維および任意のフィラーの懸濁液をワイヤー上で成形しかつ脱水する工程と乾燥する工程とを具備する、前記懸濁液からセルロース繊維を含有するシート状あるいはウェブ状の製品を製造する方法であって、アニオン無機粒子とカチオン炭水化物重合体とを、特許請求の範囲でさらに規定するように、前記懸濁液に添加する前記方法に関する。

【0005】本発明によって使用されるカチオン炭水化物重合体は、カチオンデンプンあるいはカチオンガラクトマンナンであって、かつそれは少なくとも0.02の置換度を有しかつ少なくとも0.01重量%のアルミニウムを含有する。前記カチオン炭水化物重合体は、1.0までの置換度を有することができる。アルミニウムの含量は、適切には少なくとも0.02重量%であり、好適な範囲は0.05ないし5重量%であり、特に好ましくは0.1ないし1.5である。アルミニウムを含有するカチオンデンプンおよびカチオンガラクトマンナンは既に公知であって、それらの製造方法はそれぞれ欧州特許出願第303039号および欧州特許出願第303040号に開示されている。本発明の方法において使用される炭水化物重合体がアルミニウムを含有するということは、アルミニウムが炭水化物重合体の実際の分子の中に結合されているということを意味する。アルミニウムがどのように結合されているかは完全には明らかでないが、1つの理論は、アルミン酸イオンの形でアルミニウ

ムが分子に錯体結合しているということである。カチオン化されたデンプン中の原料デンプンはジャガイモ、小麦、トウモロコシ、大麦、からす麦、米およびタピオカデンプンのような任意のデンプン並びに様々な種類のデンプンの混合物でよい。好適なカチオンガラクトマンナンはカチオングアールガムであり、また、前記カチオン炭水化物重合体が前記に示したような好適なアルミニウム含量と置換度とを有するカチオンデンプンであることが特に好ましい。参考として本願に組み入れてある欧州特許出願第303039号および欧州特許出願第303040号でそれぞれ開示されている方法によれば、デンプンおよびガラクトマンナン（例えばグアールガム）は、微粉碎された疎水性ケイ酸および特にアルミン酸アルカリでありうるアルカリ性物質の存在の下で、アルキレンエポキシドを含有する窒素によって乾式でカチオン化される。好適には、欧州特許出願第303039号で開示されたようなアルミン酸アルカリを使用して製造されたカチオンデンプンが本方法において使用される。

【0006】本発明の好適な実施態様は、上記のようにアルミニウムを含有し、かつ少なくとも0.07の高い置換度を有するカチオンデンプンあるいはカチオンガラクトマンナンの使用に関する。高カチオン性の前記炭水化物重合体は、1.0までの置換度を有することが可能であり、置換度は好適には、0.1ないし0.6の範囲内である。これらの置換度を有するカチオンデンプンは特に好適である。高カチオン化アルミニウム含有デンプンによって得られる歩留りと脱水との成果は、アルミニウムを含有しないより低い置換度を有するカチオンデンプンを、アルミニウム含有の高カチオンデンプンを使用する場合に相当するカチオン電荷数となる量で使用して得られる結果よりも、実質的に良好である。その結果はまた、同じ置換度を有するがアルミニウムを含有していないカチオンデンプンに比べても実質的に良好である。

【0007】カチオン炭水化物重合体は、従来通り、水溶液の形で繊維懸濁液に添加される。グアールガムのようなカチオンガラクトマンナンの水溶液は従来通り冷水中に溶解して製造する。本発明によって使用されるカチオンデンプンの水溶液は、それが約0.07までの比較的低い置換度を有する時には該デンプンの普通の蒸解によって製造することができる。約0.12またはそれ以上の置換度を有する非常に高度にカチオン化されたデンプンに対しては、冷水中への溶解をデンプン溶液の製造に対しても使用することができる。前記デンプンを冷水中に溶解した時よりも低い用量で最適な効果を与えることがこれまでに分っているので、蒸解したデンプンを使用するのが好適である。蒸解は技術的な見地からも、また取扱いに関しても好適である。特に好適な実施態様によれば、以下に記載された方法によって製造されたデンプン溶液が使用される。この方法によれば、カチオン化デンプンの粒子を冷水と混合し、存在する凝集塊がすべ

て破壊されかつ分離した各粒子が湿潤するようにせん断力を加え、その後、その混合物を少なくとも約60℃、好適には少なくとも100℃に加熱し、最大粘度を越えてしまうまで加熱状態に保っておく。カチオン化デンプンと冷水との混合物は、Gorator（登録商標）型の装置の中でせん断力を受けるようにするのが適当であり、該装置の中では前記混合物に比較的高いせん断力を付加して、凝集塊の分解と湿潤とを非常に短い時間、約5分以内、好適には約1分以内で行なうことが可能である。次に上記混合物を直ちに好適には約1分以内に加熱する。熱処理さえも非常に短時間好適には5分以上続かないべきであり、沸騰を防ぐためにジェットクッカー内において加圧下で行うのが好ましい。この方法は、高カチオン化デンプンに対して特に好適である。溶解方法とは関係なく、得られたカチオンデンプン水溶液は、通常約0.1ないし約3重量%の範囲内の固体含量まで稀釈してから繊維懸濁液に添加される。アルミニウム含有デンプン溶液は、2%溶液で測定して4ないし10のpH、好適には6ないし8のpHを有するものである。

【0008】使用されるアニオン無機粒子は、製紙での使用が既に公知である。そのようなものの例として、ベントナイトおよびベントナイト型の粘土（クレイ）（例えばモンモリロナイト、硫酸チタニル、およびシリカをベースにした様々な粒子）のような膨潤可能なコロイド粘土を挙げることができる。ベントナイト並びにシリカをベースにした粒子が好適である。アニオン無機粒子は、水中分散の形でセルロース繊維含有懸濁液に添加される。

【0009】欧州特許出願第235893号に開示されているようなベントナイトが好適である。ベントナイトの分散液は、粉末状のベントナイトを水に分散することによって好適に製造され、ベントナイトは膨潤して通常400ないし800m<sup>2</sup>/gの範囲内の大きな表面積となる。繊維懸濁液に添加される分散液中のベントナイトの濃度は、通常1ないし10重量%の範囲内である。

【0010】本方法で使用するこのできるシリカをベースにした粒子、即ちSiO<sub>2</sub>をベースにした粒子には、コロイドシリカおよびコロイド状アルミニウム変性シリカもしくはケイ酸アルミニウム並びに様々な型のポリケイ酸が含まれる。これらは、セルロース繊維懸濁液にコロイド分散液、いわゆるゾルの形で添加される。これらの粒子は、それらの体積に比して大きな表面積を有しているので、コロイド分散液中の粒子は重力によって沈降することはない。シリカをベースにした適当なゾルは、前記の欧州特許第41056号およびPCT特許出願公開公報第WO86/00100号に開示されているようなゾルである。これらのゾル中のコロイドシリカは、好適には50ないし1000m<sup>2</sup>/g、さらに好適には約100ないし1000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。この型のゾルは市場でかつ約400ないし600m

2 / g の比表面積を有する粒子を用いて普通に使われており、その平均粒径は通常20 nm未満、大抵の場合約10 nm以下1 nmまでである。別の1つの好適なシリカゾルは、8ないし45%の範囲のS値を有し、750ないし1000 m<sup>2</sup> / gの範囲の比表面積を有するシリカ粒子を含有するゾルであり、該粒子は表面がアルミニウムで2ないし25%の程度まで変性されている。前記した市販のゾルとは反対に、これらの好適なゾルは比較的低いS値を有する。S値は凝集体即ちミクロゲル形成の度合の尺度であって、低いS値はより大きなミクロゲル量を示し、さらに分散相中のSiO<sub>2</sub>含量の尺度と見なすこともできる。これらのゾルは、本願で参考として引用してあるPCT特許出願公開報第WO91/07350号に開示されている。低いS値のゾルは、好適には約3ないし約12重量%のSiO<sub>2</sub>含量を有する通常のアルカリ性水ガラスの稀釈溶液から、それを約1ないし約4のpHまで酸性にして製造することができる。酸性化して得られる酸性ゾルを次に、好適には水ガラスを添加して、好適には少なくともpH8まで、最も好適にはpH8ないし11の範囲内にまで、そして好適にはSiO<sub>2</sub>のM<sub>2</sub>Oに対する最終モル比が約20:1ないし約75:1の範囲内になるまで、アルカリ性にする。開示されたようなゾルの製造では、ミクロゲル度は様々な方法で影響を受けうるので、所望の低い値に調節することができる。ミクロゲル度は酸性ゾルの製造時点とアルカリ化の時点で、塩の含量、濃度の調整によって影響されうが、それは約5のpHでゾルに対する最低安定度を通過する時にミクロゲル度が影響を受けるからである。それ故に、この通過の時間を延ばすことによって、ミクロゲル度を所望する値に調節することができる。アルカリ化の時点で乾燥含量、SiO<sub>2</sub>含量を調整することによってミクロゲル度を調節することは特に好適であり、より高い乾燥含量がより低いS値を与える。アルカリ化の後に粒子の成長が始まり、それによって比表面積が減少し、成長過程が進行して所望通りの比表面積が得られた後にこの表面積はそれ自体公知の方法でアルミニウム変性によって安定化される。使用することのできる別の1つの型のシリカをベースとするゾルは、6:1ないし12:1の範囲内の比較的低いSiO<sub>2</sub>のM<sub>2</sub>O (Mはアルカリ金属イオンおよび/またはアンモニウムイオン)に対するモル比を有し、さらにそのゾルは700ないし1200 m<sup>2</sup> / gの範囲内の比表面積を有するシリカ粒子を含有している。そのようなゾルは、同様に本願に参考として引用してあるPCT特許出願公開報第WO91/07351号に開示されている。ケイ酸材料が約1 nmの非常に小さな粒子の形で、1000 m<sup>2</sup> / g以上約1700 m<sup>2</sup> / gまでの非常に大きな比表面積を有し、さらにある程度の凝集度即ちミクロゲル形成度を有して存在することを意味するポリケイ酸をベースにした好適なゾルが、欧州特許出願第348366号、

欧州特許出願第359552号およびPCT特許出願公開報第WO89/06637号に開示されている。

【0011】実用的な見地からは、原料に添加されるシリカをベースにしたゾルは、0.05ないし5.0重量%の濃度を有するのが好適である。ポリケイ酸をベースにしたゾルに対しては、ゲル化を防ぐために濃度は低くすべきであって、好適には2重量%を超えてはならない。

【0012】繊維懸濁液に添加されるアニオン無機コロイド粒子の量は、乾燥繊維および任意のフィラーについて乾燥物として計算して少なくとも0.01 kg / tonであるべきである。適切な量は0.1ないし5 kg / tonの範囲内であり、好適には0.1ないし3 kg / tonの範囲内である。前記カチオン炭水化物重合体は、乾燥繊維および任意のフィラーについて乾燥物として計算して少なくとも0.1 kg / tonの量で通常使用される。適切には0.5ないし50 kg / tonの量、好適には1ないし20 kg / tonの量で使用される。通常カチオン炭水化物重合体の無機材料に対する重量比は少なくとも0.01:1、好適には少なくとも0.2:1であるべきである。カチオン炭水化物重合体に対する上限は、経済面から主として決定され、100:1までの比で使用することができる。逆の添加順序も行いうるが、カチオン炭水化物重合体をアニオン無機粒子より前に繊維懸濁液に添加するのが最も適切である。

【0013】本発明は、シート状あるいはウェブ状のセルロース繊維含有製品の製造に関し、主として、板紙およびボール紙を含めた紙およびパルプシートの製造を意図している。これらの製品の製造では、機械の速度を増すことができるように微細な繊維と任意のフィラーの歩留りができるだけ良好であると共に、脱水ができるだけ高速度であることの両方を達成することが重要である。本方法によれば、前記した歩留りの向上と脱水速度の増加の両方がもたらされる。パルプシートは、さらなる紙の製造を意図するものである。パルプシートの製造は、通常約1ないし6重量%の乾燥物含量を有するセルロース含有繊維の懸濁液から出発して、それをワイヤー上で脱水し乾燥することによって行なわれる。パルプシートは通常フィラーを含有しておらず、また任意の歩留りおよび脱水の改良物質以外は、シート製造時に通常何の化学薬品も添加されていない。本方法は紙の製造に特に好適である。紙の製造では、繊維懸濁液、即ち原料への多種多様な化学添加物が通常使用される。一般的に、前記原料は約0.1ないし約6重量%の範囲内の乾燥分含量を有し、さらに前記懸濁液はしばしばフィラーを含有する。本発明にかかるアニオン無機粒子とカチオン炭水化物重合体は、様々な型のセルロース含有繊維の原料から紙を製造する際に使用することができ、また前記原料は、乾燥材料をベースにしてかかる繊維を好適には少な

くとも50%含有するべきである。当該成分は、例えば、硫酸パルプおよび亜硫酸パルプのようなケミカルパルプ、ケミ・サーモメカニカルパルプ(CTMP)、サーモメカニカルパルプ、リファイナメカニカルパルプあるいは広葉樹ならびに針葉樹からの碎木パルプからの繊維原料への添加剤として使用することができ、また再生繊維をベースにした原料にも使用できる。前記原料はまた、例えばカオリン、二酸化チタン、セッコウ、チョークおよびタルクのような通常の種類の鉱物質フィラーをも含有することができる。特に良好な結果は、高い置換度を有するアルミニウム含有デンプンを通常困難と考えられている原料に対してアニオン無機粒子と共に使用する時に得られた。そのような原料の例は、碎木パルプのようなメカニカルパルプを含有する原料、再生繊維をベースにした原料、ならびにリグニンおよび溶解有機化合物のようなアニオン不純物を多量におよび/または電解質を大量に含有する原料である。高カチオン化アルミニウム含有デンプンとの本発明による前記組合わせは、少なくとも25重量%のメカニカルパルプを含有する原料に対して特に好適である。本発明による製紙は約3.5ないし約10の広いpH範囲内で実施することができる。良好な結果が、特にミョウバンを使用した時に、約3.5ないし約6の比較的低いpH値の原料からの製紙においても認められたが、かかる範囲では以前では、良好な歩留りと脱水とを得るのがアルカリ性原料に比べて遥かに困難であった。

【0014】パルプシートと紙との両方の製造において、追加のカチオン歩留り助剤、例えばカチオンポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)およびポリアミドアミンを使用することができる。

【0015】本発明による紙の製造において、疎水化剤、乾燥強度剤、湿潤強度剤などのような通常使用される他の紙用化学添加剤も勿論使用することができる。歩留りと脱水の効果をさらに増すために、原料への添加剤としてアルミニウム化合物を使用することは特に好適である。製紙においてそれ自体公知の任意のアルミニウム化合物、例えばミョウバン、アルミン酸塩、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ならびにポリアルミニウム化合物(例えばポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウムおよび塩化物と硫酸塩との両方のイオンを含有するポリアルミニウム化合物)を使用することができる。

#### 【0016】

【実施例】本発明を以下の実施例でさらに詳細に説明するが、かかる実施例は本発明を限定することを意図するものではない。特に断りない限り、部および百分率はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

#### 【0017】実施例1

本実施例ではフィラーと微細な繊維の歩留りを測定した。原料は晒しカンパ硫酸塩パルプと晒しマツ硫酸塩パルプとの60/40混合物70%およびチョーク30%を含有する標準原料であった。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0.3g/lをpH4.5の前記原料に添加した。原料濃度は5.0g/lであり、また微細画分含量は38.6%であった。歩留りを測定するために、パッフル付の「ブリット(Britt)動脱脱水ジャー」を使用した。これは製紙工業において歩留りを評価するための通常の方法である。かくはん速度は1000rpmに設定した。

【0018】アニオン無機材料としては、PCT特許出願公開公報第W086/00100に開示されている型のアルミニウム変性シリカゾルを使用した。該ゾルは約40の $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ モル比となるまでアルカリ安定化した。その粒子は $500\text{nm}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、かつ表面原子団中のケイ素原子の9%はアルミニウム原子で置き換えられている。上記ゾルを前記原料に乾燥原料系(繊維+フィラー)の1トン当り乾燥物質2kgに相当する量で加えた。使用したカチオンデンプンは、置換度0.18でアルミニウムを0.3重量%の量で含有するもの(デンプンA)および同じ置換度ではあるがアルミニウムを含有しないもの(デンプンB)であった。上記2種類のデンプンは欧州特許出願第303039号に開示された方法によって製造し、カチオン化はデンプンAに対してはアルミン酸塩の存在下で行なったが、他方デンプンBに対してはアルミン酸塩なしで実施した。またすべての試験において、繊維とフィラーとの1トン当りミョウバン10kgを前記原料に別個に添加した。化学薬品に関する添加順序がミョウバン、カチオンデンプン、シリカゾルであった。ミョウバンだけを前記原料に添加した場合は歩留りは10.8%であった。結果は以下の表1に示してある。

#### 【0019】

#### 【表1】

試験番号	デンプンA kg/ton	デンプンB kg/ton	歩留り %
1	6	-	61.2
2	9	-	78.5
3	12	-	78.5
4	-	6	33.9
5	-	9	28.0
6	-	12	21.8

【0020】同一の置換度ではあるがアルミニウムを含有していないデンプンBに比べて、明らかに歩留りの実質的な改良がアルミニウムを含有するデンプンAによって得られた。

#### 【0021】実施例2

本実施例においては、微細繊維の歩留りを実施例1におけるのと同じようにして測定した。原料は再生繊維原料〔OCC（故段ボール）37%、新聞故紙55%および雑故紙6%の組成を有する〕であって、pH7.8であった。微細画分含量は38.5%であった。水相中のカルシウムイオン含量は150ppmでかつCOD値（化学的酸素要求量）は800mg O<sub>2</sub>/lであった。実

施例1におけるのと同じシリカゾルを使用して乾燥原料1トン当たり2kgの量で添加した。2種類のカチオンデンプンを使用した。すなわち、置換度0.15でアルミニウム含量0.3%であるデンプンC、およびアルミニウムを含有しない通常の低カチオン化デンプンでRaisamy I 142の商品名で販売されているデンプンDである。このデンプン（D）は置換度が0.042であって、このことはデンプンCはデンプンDの約3.6倍のカチオン電荷を有することを意味している。

#### 【0022】

#### 【表2】

試験番号	デンプンC kg/ton	デンプンD kg/ton	歩留り %
1	8	-	84
2	10	-	86
3	-	8	71
4	-	10	71
5	-	25	61
6	-	30	60

【0023】これらの試験は、本発明によって使用したデンプンが、従来普通に使用されているデンプンよりもよい結果を与えることを示している。上記試験はまた、もし高カチオン化アルミニウム含有デンプンを用いたのとはほぼ同じ追加電荷数を与えるまで後者の量を増加したとしても、改良された結果は得られないことをも示している。

#### 【0024】実施例3

本実施例においては、再生繊維をベースにした原料を使用して上記した方法に従って歩留りを評価した。パルプのpHは6、伝導率は2900μS/cm、カルシウムイオン含量は290ppm、またCOD値は1800mg O<sub>2</sub>/lであった。微細画分含量は34.5%であった。実施例1におけるのと同じシリカゾルを2Kg/ton使用し、またカチオンデンプンは0.18の置換度と約0.3%のアルミニウム含量とを有していた。この試験は蒸解されたデンプンと、冷水中に溶解したデンプンとの間の差を評価するために行なった。これらの試

験において、蒸解されたデンプンは70%の最適歩留りを8kg/tonの用量で与えた一方、冷水溶解デンプンに対する最適歩留り72%は、用量が15kg/tonになって始めて達成された。

#### 【0025】実施例4

本実施例においては、脱水効果を「カナダ標準ろ水度（CSF）試験器」によって評価したが、これはSCAN（スカンジナビア紙パルプ標準規格）-C 21:65による脱水あるいは排水の能力の特徴を表わすための普通の方法である。化学薬品の添加はすべて800rpmの混合速度で、出口がふさがれたバツフル付の「フリット動的脱水ジャー」の中で45秒間行ない、次に原料系はカナダ標準ろ水度試験器装置に移した。

【0026】原料はCTMP50%、未晒し硫酸塩パルプ30%、板紙工場からの損紙20%のパルプ混合物をベースにした。濃度は4g/lであり、pHは7.5であった。化学薬品を添加しなかった場合のCSF値は390mlであった。

【0027】様々なアニオン無機材料a)～d)を本試験で使用了。a)欧州特許第41056号で開示された型のアニオンシリカゾルであり、以下、BMA-Oとして示す。このゾルは $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ モル比が約40となるまでアルカリ安定化されており、その粒子は $500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。b)約25の比較的低いS値、約 $900\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有しており、5%の程度までアルミニウム変性されたアニオンシリカゾルであり、以下、BMA-590と示す。c)欧州特許出願第348366号で開示された型の、約 $1450\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するポリケイ酸であり、以下、PSAと示す。d)ペントナイト。上記無機材料はすべての試験において乾燥原料について乾燥物として計算して $1\text{kg}/\text{ton}$ に相当する量で添加した。

【0028】カチオンデンプンは、A:0.12の置換度を有しておりアルミニウム0.4重量%を含有するカチオンデンプン、B:アルミニウムを含有しないそれ(A)に相当するカチオンデンプン、C:0.042の

置換度を有する通常の低カチオン化デンプン、Raisamy 142であった。これらは以下の表3および表4でそれぞれCS-A、CS-BおよびCS-Cとして示してある。

【0029】以下の表3および表4に示してあるように、ある試験では前記カチオンデンプンをカチオンポリアクリルアミド(PAM)と組合わせて使用し、またある試験ではミョウバンを別個に原料に $1.5\text{kg}/\text{ton}$ の量で添加した。前記カチオンデンプンはアニオン無機材料より前に原料に添加し、またミョウバンを添加した場合には、それは他の化学薬品より前に添加した。カチオンPAMを使用した時には、それはデンプンより後ではあるが無機材料より前に原料に添加した。表3は本発明にかかるデンプンCS-Aについての結果を示し、また表4はデンプンCS-BおよびCS-Cについての結果を示している。

【0030】

【表3】

試験番号	シリカ kg/t	CS-A kg/t	PAM kg/t	BMA-O kg/t	BMA-590 kg/t	PSA kg/t	ペント kg/t	CSF ml
1	—	2	—	1.0	—	—	—	540
2	—	4	—	1.0	—	—	—	585
3	—	6	—	1.0	—	—	—	595
4	—	2	—	—	1.0	—	—	575
5	—	4	—	—	1.0	—	—	615
6	—	6	—	—	1.0	—	—	620
7	1.5	4	—	1.0	—	—	—	585
8	1.5	4	—	—	1.0	—	—	605
9	1.5	4	—	—	—	1.0	—	620
10	1.5	4	—	—	—	—	1.0	565
11	1.5	4	0.3	1.0	—	—	—	600
12	1.5	4	0.3	—	1.0	—	—	625
13	1.5	4	0.3	—	—	1.0	—	640
14	1.5	4	0.3	—	—	—	1.0	610

【0031】

【表4】

試験番号	CS-B kg/t	CS-C kg/t	BMA-O kg/t	CSF ml
15	2	—	1.0	500
16	4	—	1.0	540
17	6	—	1.0	550
18	—	5.7	1.0	490
19	—	11.4	1.0	570
20	—	17.1	1.0	570

【0032】試験1、2および3ならびに試験15、16および17の間の比較から明らかなように、カチオン

デンプンがアルミニウムを含有する場合に、脱水効果のかなりの改良を得ることができる。試験18、19およ

び20では、低カチオン化デンプンCが、試験1、2および3におけるアルミニウム含有高カチオン化デンプンAの添加時に相当する電荷数を与える量で添加された。明らかなように、本発明によって得られた脱水効果は従来使用された低カチオン化デンプンの量を増加することによっては得ることができない。

#### 【0033】実施例5

本実施例では、脱水効果を実施例4におけるのと同じ方法で評価した。原料は晒しカンバ硫酸塩パルプと、晒しマツ硫酸塩パルプとの60/40混合物70%およびチヨーク30%をベースにしている。原料のpHは7であり、また濃度は4.85g/lであった。さらに $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  1g/lを添加した。すべての試験において、ミョウバンを最初に乾燥繊維とフィラーを

ベースにして1kg/tの量で原料に添加した。使用したアニオン無機物質は、約500m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、かつ約40:1のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>Oモル比にまでアルカリ安定化した、欧州特許第41056号に記載された市販のシリカゾルであった。前記ゾルを乾燥繊維とフィラーとについて乾燥物として計算して2kg/tonの量で添加した。0.042の置換度を有しておりそれぞれアルミニウムを0.15または0.3%含有するカチオンデンプンと、同じ置換度は有するがアルミニウムを含有しないデンプンとの間で比較を行なった。下の表5に示されている結果はCSF (ml)で表わしてある。

#### 【0034】

【表5】

デンプン含有 用量 kg/ton	0%A1	0.15%A1	0.3%A1
6	440	490	605
9	480	540	595
12	500	550	605

#### 【0035】実施例6

本実施例においては、0.042の置換度と0.3%のアルミニウム含量とを有するカチオンデンプンと、同じ置換度を有するがアルミニウムを含有していないカチオンデンプンとを使用した場合における歩留りの比較を行なった。原料は、実施例5の原料と同様のものであるが、唯一の差異は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を僅かに0.3g/l添加したことである。微細画分含量は39.1%であった。これらの試験においては、原料にミョウバンを別個に添加するということを行なわなかった。実施例5におけるのと同じシリカゾルを使用し、それを2kg/tonの量で添加した。歩留りは実施例1に記載したように測定した。下の表6では結果を歩留り(%)で示してある。

#### 【0036】

【表6】

デンプン含有 用量 kg/ton	0%A1	0.3%A1
6	49.5	66.3
9	55.4	80.2
12	66.9	76.0

#### 【0037】実施例7

本実施例においては、微細分の歩留りを実施例1におけるのと同じ方法で測定した。原料は再生繊維原料[OC C (故段ボール) 40%と新聞故紙60%との組成を有する]であって、8.1のpHを有していた。原料濃度は5g/lであり、また微細画分含量は28.1%であった。原料のCOD値は750であり、伝導率は800μS/cmであった。

【0038】欧州特許第348366号に開示された型の重合ケイ酸(PSA)を使用した。上記重合ケイ酸は水ガラスのイオン交換によって製造したものであって、約1250m<sup>2</sup>/gの比表面積を有していた。上記ポリケイ酸を乾燥原料1トン当たり1kgの量で、カチオンデンプンの後に添加した。使用したカチオンデンプンは、0.15の置換度を有しかつ0.3重量%でアルミニウムを含有するもの(デンプンA)、および同じ置換度を有するがアルミニウムを含有していないもの(デンプンB)であった。ミョウバンあるいはアルミン酸ナトリウムを上記原料に添加した場合には、それらをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として計算して0.15kg/tonの量で、前記カチオンデンプンの前に添加した。結果を下の表7に示してある。

#### 【0039】

【表7】

ミョウバン kg/t	アミノ酸塩 kg/t	デンプンA kg/t	デンプンB kg/t	PSA kg/t	歩留り %
-	-	9	-	1	72.5
0.15	-	9	-	1	75.0
-	0.15	9	-	1	74.0
-	-	-	9	1	46.9
0.15	-	-	9	1	57.6
-	0.15	-	9	1	60.0

【0040】この実施例は、重合ケイ酸とアルミニウム含有カチオンデンプンとの組合わせによって、重合ケイ酸とアルミニウム不含有カチオンデンプンとによる場合に比較してかなり改良された歩留りの効果が得られ、ま

たこのことはアルミニウム化合物が原料に別個に添加されて後者の系が使用された場合にも当てはまることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者    ステファン   クロファー  
                 スウェーデン国、エスー442   35   クン  
                 ゲルフ、カンベガタン   4

(56)参考文献    特開   昭57-51900 (J P, A)  
                 特開   昭64-66201 (J P, A)  
                 特開   昭64-66202 (J P, A)  
                 特開   平2-6683 (J P, A)  
                 特表   昭61-502338 (J P, A)